



⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Patentschrift
⑩ DE 198 52 358 C 1

⑤① Int. Cl. 7:
C 03 C 17/36
C 03 C 17/09
C 03 C 17/245

②① Aktenzeichen: 198 52 358.0-45
②② Anmeldetag: 13. 11. 1998
④③ Offenlegungstag: -
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 25. 5. 2000

DE 198 52 358 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
VEGLA VEREINIGTE GLASWERKE GmbH, 52066
Aachen, DE

⑦② Erfinder:
Schicht, Heinz, Dr., 06925 Bethau, DE; Schmidt,
Uwe, 04895 Falkenberg, DE; Kaiser, Wilfried, 04860
Torgau, DE; Schindler, Herbert, 04860 Torgau, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 196 07 611 C1
DE 196 32 788 A1

⑤④ Thermisch hoch belastbares Low-E-Schichtsystem

⑤⑦ Ein thermisch vorspannbares Schichtsystem für Glas-
scheiben weist folgenden Schichtaufbau auf: Glasschei-
be-MeO-ZnO-Zn-Ag-AlMe-MeO-Zn_xMe_yO_n, wobei MeO
ein Metalloxid wie SnO₂, Bi₂O₃, TiO₂ oder ZnO, AlMe eine
Aluminiumlegierung mit einem oder mehreren der Ele-
mente Si, Mg, Mn, Cu und Zn als Legierungsbestandteil,
und Zn_xMe_yO_n ein ZnO-haltiges Mischoxid mit Spinell-
struktur ist.

DE 198 52 358 C 1

Die Erfindung betrifft ein thermisch hoch belastbares Low-E-Schichtsystem für Glasscheiben, mit Silber als Funktionsschicht, auf beiden Seiten der Silberschicht angeordneten Opfermetallschichten und dielektrischen Entspiegelungsschichten.

Glasscheiben mit einem Low-E-Schichtsystem dienen insbesondere zur Erhöhung der Wärmedämmung. Beispielsweise bei Isolierverglasungen kann durch Verwendung von Glasscheiben mit einer Emissivität von $\epsilon \leq 0,1$ auf der dem Gaszwischenraum zugewandten Seite der Strahlungsaustausch zwischen den Glasoberflächen nahezu unterbunden werden. Dadurch wird es möglich, Isolierglasscheiben mit einem k-Wert von $1,1 \text{ W/m}^2\text{K}$ herzustellen. Andererseits sollen Verglasungen mit optimalen Low-E-Schichtsystemen auch eine möglichst hohe Gesamtenergiedurchlässigkeit, das heißt einen möglichst hohen g-Wert aufweisen, um die Sonnenenergie für die Energiebilanz nutzen zu können. Schließlich sollen die Reflexionsfarbe der Verglasung zum Außenraum wie die des konventionellen Isolierglases farbneutral, und die Lichttransmission insgesamt möglichst hoch sein.

Schichtsysteme, die alle diese Bedingungen erfüllen, sind in verschiedenen Ausführungen bekannt und haben grundsätzlich den eingangs genannten Aufbau.

In zunehmendem Maße ist es erforderlich, Glasscheiben mit derartigen Low-E-Schichtsystemen bereitzustellen, die einer thermischen Vorspannbehandlung unterzogen werden können, um die Biegefestigkeit der Glasscheiben zu erhöhen und den Glasscheiben Sicherheitsglaseigenschaften zu verleihen. Zu diesem Zweck müssen die Glasscheiben auf eine Temperatur von mehr als 650°C , das heißt auf ihre Erweichungstemperatur erwärmt und anschließend schroff abgekühlt werden. Hierfür werden besonders hohe Anforderungen an den Schichtaufbau gestellt, die von den bekannten Low-E-Schichtsystemen nicht immer erfüllt werden. Insbesondere kommt es bei der thermischen Belastung häufig zu Schichtveränderungen, die auf Oxidations- und Diffusionsvorgänge zurückzuführen sind.

Besondere Bedeutung kommt bei einer derartigen Wärmebehandlung den beiden der Silberschicht benachbarten Opfermetallschichten zu. Aus der DE 196 32 788 A1 ist ein für gebogene und/oder vorgespannte Glasscheiben geeignetes Schichtsystem bekannt, bei dem die Opfermetallschichten oberhalb und unterhalb der Silberschicht jeweils aus einer AlMgMn-Legierung bestehen und eine Dicke von 5 bis 10 nm aufweisen. Wenigstens eine der dielektrischen Entspiegelungsschichten kann dabei aus mehreren unterschiedlichen Oxiden der Metalle Sn, Zn, Ti, Si oder Bi gebildet sein. Bei diesem bekannten Schichtsystem wird zwar die Silberschicht durch die beiden speziellen Blockerschichten bei den hohen Temperaturen der Wärmebehandlung vor Korrosion und Zerstörung geschützt, doch gelingt es nicht, gleichzeitig eine sehr hohe Transmission, eine sehr niedrige Emissivität und eine gewünschte Farbneutralität zu erreichen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein biegbares und vorspannbares Schichtsystem bereitzustellen, das außer der erforderlichen Beständigkeit bei der Erwärmung auf hohe Temperaturen nach der Wärmebehandlung eine hohe Gesamtdurchlässigkeit, eine extrem niedrige Emissivität und eine neutrale Reflexionsfarbe aufweist.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Schichtsystem mit folgendem Schichtaufbau gelöst:

Glas-MeO-ZnO-Zn-Ag-AlMe-MeO-ZnMeO, wobei MeO ein Metalloxid wie SnO_2 , Bi_2O_3 , TiO_2 oder ZnO, AlMe eine Aluminiumlegierung mit einem oder mehreren

der Elemente Mg, Mn, Cu, Zn und Si als Legierungsbestandteil und ZnMeO ein ZnO-haltiges Kompositoxid vom Spinelltyp ist.

Erst durch das Zusammenwirken der verschiedenen Schichten, nämlich der metallischen Zn-Schicht als unterer Opfermetallschicht, der Al-Legierung als oberer Opfermetallschicht und einer oberen Entspiegelungsschicht mit einer Teilschicht aus einem ZnO-haltigen Mischoxid mit Spinellstruktur wird ein vorspannbares Schichtsystem geschaffen, das alle Anforderungen hinsichtlich einer extrem niedrigen Emissivität, einer hohen Transparenz und einer hohen Farbneutralität erfüllt, und das außerdem in industriellen Beschichtungsanlagen ohne technologische Probleme und in kostengünstiger Weise herstellbar ist.

Es ist zwar beispielsweise aus der DE 196 07 611 C1 bekannt, daß Schichtsysteme, bei denen die dielektrischen Entspiegelungsschichten aus ZnO bestehen, thermisch hoch belastbar sind und sich für die Vorspannung eignen. Jedoch ist der Sputtervorgang von ZnO im praktischen Betrieb häufig mit dem Problem behaftet, daß sich in der Sputterkammer mehr als bei anderen Metalloxiden Ablagerungen bilden, die den Sputtervorgang beeinträchtigen und zu fehlerhaften Schichten führen. Dieser Nachteil wird bei dem erfindungsgemäßen Schichtsystem dadurch minimiert, daß zur Bildung der Entspiegelungsschichten ZnO vorzugsweise nur in verringertem Maße zur Bildung von Teilschichten verwendet wird, während die übrigen Teilschichten aus anderen Oxiden wie beispielsweise SnO_2 gebildet werden, die ein wesentlich besseres Verhalten beim Sputtervorgang aufweisen.

Vorzugsweise werden für die die obere Opfermetallschicht bildende Aluminiumlegierung Legierungen mit einem Al-Gehalt von 45 bis 99 Gew.-% verwendet.

Weitere vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche und der nachfolgenden Beschreibung eines Ausführungsbeispiels.

Vergleichs- und Ausführungsbeispiel

Es sollen mit einem Schichtsystem versehene Glasscheiben thermisch vorgespannt werden, wobei die beschichteten Glasscheiben nach dem Vorspannen die gleichen optischen Eigenschaften aufweisen sollen, die das Schichtsystem Glas - 25 nm SnO_2 - 8 nm ZnO - 13,3 nm Ag - 2 nm CrNi - 44 nm SnO_2 aufweist, wenn es keiner anschließenden Wärmebehandlung unterworfen wird. Die vorgespannten beschichteten Glasscheiben sollen nämlich neben nicht vorgespannten, mit dem genannten Schichtsystem beschichteten Glasscheiben in Fassaden zum Einsatz kommen, wobei sich Emissivität und die optischen Eigenschaften in Durchsicht und Reflexion nicht voneinander unterscheiden dürfen.

Zur Bestimmung der Eigenschaften werden an mit dem oben genannten Vergleichs-Schichtsystem versehenen 6 mm dicken Floatglasscheiben folgende Messungen durchgeführt:

- Messung der Transmission T bei 550 nm;
- Messung der Farbeigenschaften in der Reflexion im $L^*a^*b^*$ -System;
- Messung des elektrischen Flächenwiderstandes und
- Messung der Emissivität.

An einer 6 mm dicken nicht vorgespannten Floatglasscheibe mit dem oben genannten bekannten Schichtaufbau werden an drei über die Scheibenbreite verteilten Stellen die genannten Messungen durchgeführt. Es ergeben sich folgende Mittelwerte:

$T_{550} = 81,49\%$

$a^* = -0,32$
 $b^* = -7,81$
 $R = 4,44 \Omega/\square$
 $\epsilon = 4,9\%$

Durch Erhöhung der Dicke der CrNi-Opfermetallschicht von 2 nm auf etwa 5 nm läßt sich der genannte Schichtaufbau so weit verändern, daß das Schichtsystem ohne Zerstörung der Silberschicht eine Erwärmung auf etwa 680°C und eine anschließende Vorspannbehandlung übersteht. Vor der Wärmebehandlung beträgt die Transmission wegen der dickeren Opfermetallschicht nur etwa $T = 69\%$.

Nach der Wärme- und Vorspannbehandlung werden die genannten Eigenschaften erneut gemessen und ergeben im Mittel folgende Werte:

$T_{550} = 80,2\%$
 $a^* = +2,1$
 $b^* = -4,98$
 $R = 3,4 \Omega/\square$
 $\epsilon = 3,95\%$

Die Transmission und die Farbwerte, insbesondere der a^* -Wert, liegen außerhalb der zulässigen Grenzwerte. Außerdem zeigen die Glasscheiben in der Reflexion im streifenden Licht einen verhältnismäßig starken Rotschleier.

Bei einem erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiel wird eine 6 mm dicke Floatglasscheibe mit folgendem Schichtsystem versehen:

Glas - 25 nm SnO_2 - 8 nm ZnO - 4 nm Zn - 13,5 nm Ag - 3 nm AlZnMg - 40 nm SnO_2 - 4 nm $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Al}_z\text{O}_n$

Die vor einer Wärmebehandlung an drei verschiedenen Stellen der Schicht durchgeführten Messungen ergeben folgende Mittelwerte:

$T_{550} = 83,1\%$
 $a^* = -0,4$
 $b^* = -7,2$
 $R = 4,2 \Omega/\square$
 $\epsilon = 4,69\%$

Die gemessenen Werte liegen innerhalb der vorgegebenen Grenzwerte, so daß Glasscheiben mit diesem Schichtaufbau ohne vorausgehende Wärmebehandlung neben Glasscheiben mit dem Vergleichsschichtsystem eingebaut werden können, ohne daß sie mit dem Auge von diesen zu unterscheiden sind.

Bei Glasscheiben mit diesem Schichtsystem, die für die thermische Vorspannung vorgesehen sind, ist die Dicke der Opfermetallschicht aus AlZnMg so weit zu erhöhen, daß die Transmission des Schichtsystems auf 70% verringert wird; sie beträgt dann etwa 7 nm. Im übrigen bleibt der Schichtaufbau unverändert. Durch die dickere Opfermetallschicht verändern sich die Farbwerte, gemessen an drei verschiedenen Stellen, im Mittel wie folgt:

$a^* = 0,31$
 $b^* = -12,37$

Die mit der dickeren Opfermetallschicht versehenen Glasscheiben werden derselben Wärme- und Vorspannbehandlung unterzogen wie bei dem Vergleichs-Schichtsystem.

Anschließend werden wiederum an verschiedenen Proben die genannten Eigenschaften gemessen. Im Mittel zeigen die Messungen folgende Werte:

$T_{550} = 83,5\%$
 $a^* = -0,4$
 $b^* = -7,0$
 $R = 2,9 \Omega/\square$
 $\epsilon = 3,36\%$

Nach dem Vorspannen liegen die optischen Werte innerhalb der vorgegebenen Grenzwerte. Die Schicht zeigt keinerlei Fehler. Im streifenden Licht ist auch unter verschärften Bedingungen kein Rotschleier sichtbar. Der elektrische

Flächenwiderstand und die Emissivität sind extrem niedrig.

Patentansprüche

1. Thermisch hoch belastbares Low-E-Schichtsystem für Glasscheiben, mit Silber als Funktionsschicht, auf beiden Seiten der Silberschicht angeordneten Opfermetallschichten und dielektrischen Entspiegelungsschichten, gekennzeichnet durch die Schichtenfolge $\text{MeO-ZnO-Zn-Ag-AlMe-MeO-Zn}_x\text{Me}_y\text{O}_n$, wobei MeO ein Metalloxid wie SnO_2 , Bi_2O_3 , TiO_2 oder ZnO , AlMe eine Aluminiumlegierung mit einem oder mehreren der Elemente Si, Mg, Mn, Cu und Zn als Legierungsbestandteil, und $\text{Zn}_x\text{Me}_y\text{O}_n$ ein ZnO -haltiges Mischoxid mit Spinellstruktur ist.
2. Schichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aluminiumlegierung 45 bis 99 Gew.-% Al und 55 bis 1 Gew.-% eines oder mehrerer der Legierungselemente aufweist.
3. Schichtsystem nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aluminiumlegierung 94 Gew.-% Al, 5 Gew.-% Zn und 1 Gew.-% Mg aufweist.
4. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das ZnO -haltige Mischoxid mit Spinellstruktur reaktiv von einem Target aus einer Metallegierung der Zusammensetzung 68 Gew.-% Zn, 30 Gew.-% Sn und 2 Gew.-% Al gesputtert ist.
5. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch die Schichtenfolge $\text{Glas-SnO}_2\text{-ZnO-Zn-Ag-AlZnMg-SnO}_2\text{-Zn}_x\text{Sn}_y\text{Al}_z\text{O}_n$.

- Leerseite -